



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑪ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 27 805 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C 08 G 85/00
C 08 F 2/00
C 08 G 18/08
B 29 B 13/08
// B 29K 75:00

⑪ Aktenzeichen: P 43 27 805.1
⑪ Anmeldetag: 18. 8. 93
⑪ Offenlegungstag: 24. 2. 94

DE 43 27 805 A 1

⑩ Unionspriorität: ⑩ ⑩ ⑩

18.08.92 US 931742

⑪ Anmelder:

E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., US

⑭ Vertreter:

Abitz, W., Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.;
Gritschneider, M., Dipl.-Phys.; Frhr. von
Wittgenstein, A., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat.; Morf, J.,
Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 81679
München

⑪ Erfinder:

Goethel, Peter James, Waynesboro, Va., US; Lewis,
Richard William, Wilmington, Del., US; Teerlink,
Wilford John, Waynesboro, Va., US

⑬ Verfahren zur Herstellung von polymerem Material

⑭ Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung angegeben, bei denen ein Strom von flüssigen Reaktionsstoffen in einem Resonanz-Mikrowellenhohlräum erwärmt wird, welcher bei einer TM_{010} Form betrieben wird, und dann wird eine ausreichende Zeit in einem ringförmigen, durchströmten Reaktor bereitgestellt, um die Reaktion zu beenden, so daß man eine verbesserte Zeit-Temperatur-Gleichförmigkeit für alle Volumenelemente des Stroms erhält. Das Verfahren und die Vorrichtung sind insbesondere zur Herstellung von Polyurethanvorpolymerisat geeignet. Ein spezielles Reinigungsverfahren wird zum Entfernen von polymeren Rückständen aus der Anlage mit einem Lösungsmittel aus einem monofunktionalen sekundären Amin in einem organischen Lösungsmittel angegeben.

DE 43 27 805 A 1

Beschreibung

Die Erfindung befaßt sich mit einem Verfahren zum Herstellen von polymerem Material, bei dem chemische Stoffe gemischt, erwärmt und zur Reaktion gebracht werden, um einen flüssigen Strom mit hoher Viskosität zu bilden. Insbesondere befaßt sich die Erfindung mit einer Weiterentwicklung eines derartigen Verfahrens, bei dem Wärme durch Mikrowellenenergie zugeführt wird und der flüssige Strom der Reaktionsmittel dann durch einen Behälter mit einem Massenflußstrom derart durchgeht, daß im wesentlichen alle Volumenelemente des Stroms einer gleichförmigen Wärmebehandlung ausgesetzt sind. Das Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von mit Isocyanat verkappten Vorpolymeren bestimmt, welche zur Herstellung von Polyurethan eingesetzt werden.

Chemische Verfahrensweisen machen häufig eine sorgfältige Temperatursteuerung sowie eine Steuerung der Verweilzeit der Reaktionsstoffe erforderlich um die Herstellung von gleichförmigen Erzeugnissen sicherzustellen. Es ist insbesondere schwierig, eine gleichmäßige Wärmebehandlung (Wärmegeschichte) zu erzielen, wenn eine hochviskose Flüssigkeit gehandhabt wird (beispielsweise eine Flüssigkeit, welche eine Viskosität in einem Bereich von 0,1 bis 1000 Pa·s hat). Typischerweise geht eine hochviskose Flüssigkeit durch ein Rohr in einem laminaren Strom mit einem großen Geschwindigkeitsgradienten zwischen der Wand und der Achse des Rohrs. Das Volumenelement des Stroms in der Nähe der Wand benötigt ein Mehrfaches der Zeit, um durch das Rohr durchzugehen, als ein Volumenelement in der Mitte des Stroms. Die Erwärmung des Stroms von der Außenseite des Rohrs her und durch die Rohrwand kann ferner zu Wärmeunregelmäßigkeiten beitragen.

In US-PS 3,461,261 von Lewis et al ist eine Resonanzhohlraum-Mikrowellenerwärmung von Materialien, wie Fäden, Garnen und der gleichen, angegeben, welche axial in einer länglichen zylindrischen Kammer angeordnet sind. Resonanzhohlräume mit unterschiedlichen magnetischen Querbetriebsformen einschließlich der TM_{02n} Arten sind dort beschrieben. In dem Patent ist jedoch angegeben, daß magnetische Querarten, wie TM_{02n} ungünstiger im Vergleich zu anderen Formen auf Grund der Schwierigkeiten bei der Formtrennung sind.

In Microwave Power, 10 (3), 271 – 280 (1975) von Risman et al ist ebenfalls die Mikrowellenerwärmung von Materialien unter dem Einsatz einer zylindrischen Wellenführungseinrichtung angegeben. Viele magnetische Querbetriebsformen sind beschrieben. Im Abschlußabschnitt des Artikels ist bezüglich einer TM_{02n} Art folgendes angegeben: "Die Erwärmung von hochviskoser Flüssigkeit ist eine weitere Anwendung von großem praktischem Interesse es kann möglich sein, sehr gleichmäßige Temperaturprofile über dem Rohrquerschnitt zu erzielen und somit eine sehr schonende und schnelle Wärmebehandlung bereitzustellen. Es bedarf jedoch weiterer Untersuchungen zur Bestätigung hierfür". Es sind keine Angaben gemacht, um zu zeigen, daß die Möglichkeit tatsächlich verfügbar ist oder wie man dies erreichen soll.

Durchströmte Reaktoren wurden zur Herabsetzung der Ungleichmäßigkeiten bei der Wärmebehandlung in flüssigen Strömen von chemischen Prozessen vorgeschlagen. Beispielsweise ist in US-PS 3,486,865 von Furusawa et al ein durchströmter Reaktor angegeben, welcher Längs- und Querrührblätter und einige Kammern hat, welche durch quer verlaufende, vorzugsweise durchlöcherte, sich drehende Trennwände abgeteilt sind. In US-PS 4,424,301 von Klippert et al sind Reihen von durchströmten Reaktoren angegeben, von denen einer vertikal und zwei um etwa 20 Grad zur Horizontalen geneigt sind. Die Reaktoren, welche eine Vielzahl von komplizierten horizontalen Teilen haben, lassen sich insbesondere dann schwierig reinigen, wenn diese Reaktoren zur Verarbeitung von polymeren Materialien eingesetzt werden. Ferner gibt weder die US-PS 3,486,865 noch die US-PS 4,424,301 durchströmte Reaktoren an, welche eine konstante Verweilzeit bei unterschiedlichen Durchsätzen haben können.

Der Einsatz von Lösungen aus monofunktionellen Aminen in Methylchlorid zur Reinigung einer Vorrichtung, welche zur Herstellung von Polyurethandichtungsmitteln eingesetzt wird, ist in US-PS 4,675,126 von Unter et al angegeben. Die vorliegenden Erfinder jedoch haben gefunden, daß diese Lösungen nicht in adäquater Weise die Anlage reinigen, welche zur Herstellung eines Spandexvorpolymerats eingesetzt wird.

Die Erfindung zielt darauf ab, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von polymeren Materialien bereitzustellen, bei dem alle Volumenelemente in einem viskosen Strom im wesentlichen der gleichen einheitlichen Geschichte hinsichtlich der Temperatur und der Verweilzeit ausgesetzt sind.

Die Erfindung hält ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von polymerem Material bereit. Die Erfindung stellt auch eine neuartige Mikrowellenerwärmungseinrichtung und einen neuartigen durchströmten Reaktor zum Einsatz bei dem Verfahren, sowie ein zweckmäßiges Verfahren zum Reinigen der Mikrowellenerwärmungseinrichtung und des durchströmten Reaktors bereit.

Das Verfahren nach der Erfindung ist derart ausgelegt, daß es das Mischen der Reaktionsstoffe, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösungsmittel, um einen flüssigen Reaktionsmittelstrom zu bilden, das Erwärmen des Stroms und das Bereitstellen einer ausreichenden Reaktionszeit aufweist, um ein polymeres Produkt zu bilden. Die Weiterentwicklung des Verfahrens nach der Erfindung weist folgendes auf:

Ein schnelles Erwärmen des Reaktionsmittelstroms in einem Mikrowellenresonanzhohlraum, welcher mit Mikrowellenenergie beaufschlagt wird, die in einer TM₀₁₀ Form, vorzugsweise einer TM₀₂₀ Form angelegt wird, wobei eine minimale Erwärmung in den Radialbegrenzungen des Stroms erfolgt; und Fortsetzen der Reaktion, wenn der Strom sich im wesentlichen in Form einer Durchströmung durch eine Ringzone eines Volumens verschiebt, wobei die Steuerung derart erfolgt, daß eine Gesamtverweilzeit, ausgehend von der Eintrittszeit des Reaktionsmittelstroms in den Mikrowellenhohlraum bis zu dem Zeitpunkt, zu dem das Erzeugnis aus der Ringzone entnommen wird, konstant und unabhängig vom Massenstrom, vorzugsweise über einen zweifachen Bereich hinweg ist.

Bei einer speziell bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung sind die Reaktionsstoffe ein im wesentlichen lineares polymeres Diol und ein organisches Diisocyanat, die Reaktionsstoffe werden in dem Mikrowellenhohlraum auf eine Temperatur in dem Bereich von 50 bis 75°C erwärmt und dann durch die

DE 43 27 805 A1

Ringzone mit einer konstanten Verweilzeit in einem Bereich von 1 bis 21/2 Stunden durchgeführt, wobei während dieser Zeit die Stromtemperatur auf eine Temperatur in dem Bereich von 80 bis 100°C ansteigt und mit Isocyanat-verkapptes Glykol gebildet wird.

Die Erfindung stellt auch eine verbesserte Resonanzhohlraum-Mikrowellenerwärmungseinrichtung der Bauart bereit, welche eine längliche zylindrische Kammer aufweist, welche eine damit gekoppelte Wellenführung zur Ausbreitung eines Mikrowellenfeldes durch eine Irisblende in der Wand der zylindrischen Kammer und zur Aufrechterhaltung einer vorgewählten Resonanzform und eine Einrichtung zum Durchleiten des zu erwärmenden Materials durch die Kammer hat. Die weiterentwickelte Vorrichtung nach der Erfindung weist ferner eine Wellenführung auf, welche mit einem Wellenführungs-Impedanzabstimmkoppler, vorzugsweise einer Abstimmseinrichtung mit vier Abstimmstichleitungen, und eine induktiv gekoppelte Irisblende zur Erzeugung einer TM₀₁₀ Form aufweist. Die bevorzugte Ausführungsform der Mikrowellenerwärmungsvorrichtung hat eine Vielzahl von Irisblenden, Wellenführungen und Kopplern, welche in unterschiedlichen radialen und axialen Positionen entlang der Kammer liegen.

Die Erfindung stellt auch einen neuartigen, mit einem Rührwerk ausgerüsteten, durchströmten Reaktor bereit, welcher folgendes aufweist:

Einen vertikalen, äußeren, zylindrischen Mantel und einen inneren, koaxial hierzu vorgesehenen Zylinder, wobei die Innenfläche des äußeren Mantel und die Außenfläche des inneren Zylinders einen Ringspalt bilden, und wobei der Mantel einen Innenradius in einem Bereich von dem 4- bis 8fachen des Außenradien des inneren Zylinders hat,

einen Einlaß an der Oberseite des Reaktors zur Aufgabe der viskosen Flüssigkeit in den Ringspalt, eine drehbewegliche Rührleinrichtung, welche im Innern und koaxial zu dem Mantel liegt und Blätter hat, welche vertikal entlang der Länge des Reaktors verlaufen und einen kleinen Abstand von der Innenwand des Mantels, üblicherweise nicht größer als 0,30 cm haben und in radialer Richtung über 35% bis 80% der Dicke des Ringspalts sich erstrecken,

eine Einrichtung, welche mit dem Reaktor zum Einsatz während des Betriebs zum Erfassen der Flüssigkeitsmenge im Reaktor und zur Einstellung der Flüssigkeitsmenge darin im Verhältnis zu dem Flüssigkeitsstrom verbunden ist, welcher durch den Reaktor geht, wodurch eine vorbestimmte, konstante Verweilzeit für den Flüssigkeitsstrom durch den Reaktor bereitgestellt wird, und

einen Auslaß mit einer Einrichtung zum Abführen der Flüssigkeit aus dem Reaktor.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform einer Vorrichtung nach der Erfindung weist der Einlaß an der Oberseite des Reaktors ein Einlaßrohr und eine koaxiale Stange auf, welche einen Einlaßringraum mit 1 bis 1,5 cm Dicke bilden, wobei die Stange mit der Oberseite des inneren Zylinders verbunden ist, und die Oberseite des inneren Zylinders derart ausgebildet ist, daß die viskose Flüssigkeit von dem Einlaßringraum in Form eines Films an der geformten Fläche des inneren Zylinders in den Ringspalt strömen kann.

Ferner stellt die Erfindung ein zweckmäßiges Verfahren zum Reinigen von polymeren Ablagerungen an der Anlage bereit, in welcher ein im wesentlichen lineares, polymeres Diol mit einem organischen Diisocyanat reagiert hat, um ein mit Isocyanat gekapptes Glykol zu bilden, welches für eine Kettenverlängerung zur Bildung von Polyurethan geeignet ist. Das Reinigungsverfahren weist auf, daß die Ablagerungen mit einer 0,5- bis 15-gewichtsprozentigen Lösung eines monofunktionalen sekundären Amins in einem Lösungsmittel kontaktiert werden, wobei das Lösungsmittel N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon ist. Vorzugsweise ist das monofunktionale sekundäre Amin Di-n-butylamin, das Lösungsmittel ist N,N-Dimethylacetamid, der Gewichtsprozentsatz von Di-n-butylamin in der Lösung ist in dem Bereich von 4 bis 10%, und die Lösung wird auf eine Temperatur in einem Bereich von 40 bis 60°C erwärmt.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachstehenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnung sowie von Beispielen. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 ein schematisches Flußdiagramm für ein Verfahren nach der Erfindung, wobei der Reaktionsmittelstrom 12 aufeinanderfolgend durch eine Mikrowellenerwärmungseinrichtung 20, gegebenenfalls eine statische Mischeinrichtung 40 und einen ringförmigen durchströmten Reaktor 50 geleitet wird,

Fig. 2 eine detaillierte Ansicht der Mikrowellenerwärmungsvorrichtung 20,

Fig. 3 eine perspektivische Darstellung einer teilweise zerlegten Mikrowellenerwärmungsvorrichtung 20, wobei die Irisblende 30 gezeigt ist, welche im Zylinder 22 außerhalb des Hohlräums 21 vorgesehen ist,

Fig. 4 eine Querschnittsansicht einer Endkappe 28 der Mikrowellenerwärmungsvorrichtung 20,

Fig. 5 ein Diagramm eines normierten Mikrowellenenergiefeldes in der Mikrowellenerwärmungsvorrichtung, welches als eine Funktion des Resonanzhohlraumradius, ausgehend von dem Mittelpunkt des Glasrohrs 23 zu dem Innenradius eines äußeren Aluminiumrohrs 22 aufgetragen ist,

Fig. 6 eine Seitenansicht einer gegebenenfalls vorgesehenen, statischen Mischeinrichtung 40, welche eine Gruppe von vier üblichen statischen Mischereinrichtungen 41, 42, 43 und 44 mit einem im allgemeinen zylindrischen Querschnitt aufweist, wobei jede Einrichtung einen größeren Durchmesser als die vorangehende hat,

Fig. 7 und -8 jeweils schematische Vertikalschnittansichten der oberen und unteren Teile des ringförmigen, durchströmten Reaktors 50,

Fig. 9 eine vereinfachte Horizontalschnittansicht etwa in Höhe der Mitte des durchströmten Reaktors 50, und

Fig. 10 ein Diagramm der Auswirkung einer stufenförmigen Veränderung bei einer Prozeßvariablen als eine Funktion der Zeit, wobei die theoretisch erwarteten Wirkungen einer derartigen stufenförmigen Änderung für einen Strom 81 bei einer perfekten Durchströmung, ein Strom 82 mit idealen, laminaren Stromverhalten und ein tatsächlicher Strom 80 (aus den im nachstehenden Beispiel angegebenen Daten) gegenübergestellt sind.

Die nachstehende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen dient zur Verdeutlichung der Erfindung und nicht zu deren Beschränkung.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung, wie dies in Fig. 1 verdeutlicht ist, werden Reaktionsstoffe 10 und 11 mit oder ohne Lösungsmittel zugemessen und gemischt, um den Strom 12 zu bilden, welcher in Abfolge durch die Mikrowellenerwärmungsvorrichtung 20, gegebenenfalls die statische Mischvorrichtung 40 und einen ringförmigen, mittels eines Rührers ausgerüsteten, durchströmten Reaktors 50, um den polymeren Strom 18 zu bilden. Eine Mikrowellenerwärmungseinrichtung 20 erwärmt den Strom 12 in dem Mikrowellenresonanzhohlraum gleichförmig, welcher in der TM₀₁₀ Form arbeitet. Der Strom wird dann beim restlichen Teil des Verfahrens derart weitertransportiert, daß man eine Annäherung an die ideale "Durchströmung" erhält, so daß alle Volumenelemente des Stroms nahezu übereinstimmende Zeit-Temperatur-Entwicklungen haben. Der durchströmte Reaktor 50 ist derart ausgelegt, daß die Verweilzeit unabhängig von dem Durchsatz über einen großen Bereich von Durchsätzen hinweg im wesentlichen unabhängig ist (beispielsweise etwa bei einem zweifachen Bereich). Die Erwärmungseinrichtung, die statische Mischvorrichtung und der durchströmte Reaktor können wie zuvor beschrieben in Serie oder unabhängig voneinander betrieben werden.

Wie in Fig. 2 gezeigt ist, hat die Mikrowellenerwärmungseinrichtung einen Resonanzhohlraum 21 im Innern eines äußeren Aluminiumrohrs 22. Koaxial zu und im Innern des Aluminiumrohrs 22 ist ein mikrowellen-durchlässiges Rohr 23 vorgesehen, durch welches der Reaktionsstoffstrom 12 geht. Beim Arbeiten wird der Strom mit Mikrowellenenergie erwärmt, welche von einer kontinuierlichen Wellenmagnetron-Energiequelle geliefert wird. Die Energiequelle ist mit dem Resonanzhohlraum über ein Wellenführungsteil 25, einen Wellenführungs-Impedanzabstimmkoppler 26 (beispielsweise eine Abstimmeinrichtung mit vier Abstimmstichleitungen) einer Wellenführungsverlängerung 27 und einer Irisblende in dieser Reihenfolge gekoppelt. Die Mikrowellenenergie wird geliefert, um eine TM₀₁₀ Form in dem axialen zylindrischen Beschickungsgut zu erzeugen (d. h. dem Reaktionsstoffstrom 12 im Rohr 23). Andere Formen bei den TM₀₁₀ Reihen können dazu dienen, eine minimale Erwärmung des Beschickungsgutes an der Grenzfläche zwischen der Rohrwandung und der Flüssigkeit zu erzeugen. Jedoch wird die TM₀₂₀ Form bevorzugt, da sie mit dem kleinsten Durchmesser des äußeren Mantels erzeugt werden kann.

Die relative Stärke des Mikrowellenfeldes ist als eine Funktion des Heizeinrichtungsradius in Fig. 5 gezeigt. Als Folge der Feldverteilung wird die innere Wand des Rohrs 23 sehr wenig erwärmt. Die Mikrowellenerwärmungseinrichtung 20 ist derart ausgelegt, daß die Kopplung der Mikrowellengenerator-Betriebsfrequenz mit dem Reaktionsstoffstrom maximiert wird, welcher erwärmt werden soll. Die Mikrowellenenergie ist derart eingestellt, daß man eine ausreichende Energie hat, um den Reaktionsstoffstrom auf eine gewünschte Temperatur zu erwärmen.

Der Wellenführungskoppler 26 mit der induktiv gekoppelten Irisblende 30 unterdrückt die stark reflektierten Energiewerte, welche sonst zu einem starken Anstieg und einer ungleichmäßigen Erwärmung insbesondere im Bereich in der Nähe der Irisblende führen würden. Die Verweilzeit des Reaktionsstoffstroms 12 in der Mikrowellenerwärmungseinrichtung 20 ist üblicherweise wesentlich kürzer als die Verweilzeit, welche bei dem restlichen Teil des Verfahrens benötigt wird. Bei einem bevorzugten Verfahren nach der Erfindung beispielsweise, bei dem ein organisches Diisocyanat mit einem polymeren Diol reagiert, um ein mit Isocyanat gekapptes Copolymerisat zu bilden, welches zum Einsatz bei der Herstellung von Polyurethan geeignet ist, kann der gemischte Reaktionsstoffstrom in einer Mikrowelleneinrichtung weniger als etwa eine Minute erwärmt werden, während der Rest der Reaktion des Hundertfache dieser Zeit erforderlich machen kann.

Wie in Fig. 3 an Hand einer isometrischen Darstellung der teilweise zerlegten Mikrowellenerwärmungseinrichtung 20 gezeigt ist, liegt die Irisblende 30 etwa auf der Mitte der Längserstreckung des zylindrischen Hohlraums 21. Ein Adapter 32 ist ein Verbinder zur Anbringung der Wellenführungsverlängerung 27 an dem Rohr 22 an der Irisblende 30. Die Flansche 29, 29' im Zusammenwirken mit den Endkappen 28, 28' zentrieren axial das Rohr 23 in dem Hohlraum 21 und verhindern ein Austreten der Mikrowellen. Jede der Endkappen, welche in Fig. 4 im Querschnitt dargestellt sind, haben eine konische innere Fläche, welche die Bogenbildung an den Enden des Hohlraums 21 unterdrückt. Glas, das mikrowellendurchlässig ist, ist für das Rohr 23 der Mikrowellenerwärmungseinrichtung geeignet. Ein derartiges Glas ist im Handel erhältlich (beispielsweise "Kimax", vertrieben von Kimble Glass, Inc., Vineland, New Jersey).

Die induktive Irisblende 30 liegt üblicherweise etwa fünfundsechzig Millimeter (drei Inches) von jedem Ende des Rohrs 23 entfernt. Gegebenenfalls kann ein kalter Strom aus Luft oder Stickstoff dem Resonanzhohlraum außerhalb des Glasrohrs zugeführt werden. Es hat sich gezeigt, daß selbst dann, wenn die Erwärmungseinrichtung in der TM₀₂₀ Form arbeitet, daß nach langen Betriebsperioden polymere Rückstände sich auf der inneren Wand des Rohrs insbesondere in dem Bereich sammeln, welcher der Irisblende gegenüberliegt. Dies ist vermutlich auf eine geringere Störung im elektrischen Feld zurückzuführen, welches einen örtlichen "heißen Fleck" verursacht. Um die Intensität des derartigen heißen Fleckes herabzusetzen, können mehr als eine Mikrowellenquelle, ein Wellenführungskoppler und eine Irisblende mit dem Resonanzhohlraum verbunden sein, wobei die insgesamt kombinierte Energie der Quellen die gleiche wie jene ist, die bei einer einzigen Energiequelle erforderlich ist. Wenn solche mehrere Quellen, Koppler und Irisblenden eingesetzt werden, läßt sich die Menge des auf der gegenüberliegenden Wand gebildeten polymeren Rückstands in ausreichendem Maße herabsetzen, um zu ermöglichen, daß die Betriebszeit zwischen den Reinigungen des Rohrs wenigstens verdoppelt sind. Natürlich kann eine einzige Energiequelle eingesetzt werden, um Energie für einige Abstimmeinrichtungen und Irisblenden bereitzustellen. Vorzugsweise sind mehrere Irisblenden radial und axial getrennt voneinander vorgesehen. Wenn beispielsweise eine Energiequelle mit einer Mehrzahl von Irisblenden eingesetzt wird, ist die erste Irisblende etwa an einer 0 Grad-Position und 15 cm von dem Einlaß des Hohlraums entfernt angeordnet, eine zweite Irisblende könnte in einer 30 Grad-Position und 45 cm vom Einlaß entfernt angeordnet sein, eine dritte Irisblende könnte in einer 60 Grad-Position und 75 cm vom Einlaß entfernt angeordnet sein, usw. Wenn mehrere Energiequellen mit mehreren Irisblenden eingesetzt werden, müssen die Felder von der jeweiligen Quelle voneinander abgeschirmt werden. Zu diesem Zweck können ringförmige Aluminiumscheiben an dem Rohr 23

angebracht werden, welche sich über den Hohlraum zum äußeren Rohr 22 erstrecken, um die Felder zu trennen.

Das äußere Rohr 22 des Resonanzhohlraums kann aus sehr reinem Aluminium hergestellt sein. Gegebenenfalls kann das Rohr 22 geteilt und in Längsrichtung gelenkig verbunden sein, um einen zweckmäßigen Zugang zu dem Inneren des Hohlraums 21 zu haben. Der Durchmesser und die Dicke des Rohrs 23 werden derart gewählt, daß sie zu der Temperatur, dem Druck und den Strömungsverhältnissen passen, welche für die Erwärmung des Reaktionsstoffstroms erforderlich sind. Große Differenzen bei den Reaktionsstoffströmen, den Wärmebelastungen und den Durchflußraten machen unterschiedliche Kombinationen von Rohrbremessungen, Mikrowellenfrequenzen, Energienennwerten usw. erforderlich. Diese Parameter können empirisch oder mit Hilfe von Ermittlungsmethoden bestimmt werden. Wenn man beispielsweise (a) die komplexen Mikrowellenbrechungsindizes des Reaktionsstoffstromes 12 und des Rohrs 23, (b) die gewünschte Wanddicke des Rohrs 23, und (c) die gewünschte Mittenresonanzfrequenz kennt, dann lassen sich die Innendurchmesser des Rohrs 23 und des Resonanzhohlraum-Aluminiumrohrs 22 und die Bandbreite, welche zur Aufrechterhaltung dieser Resonanz erforderlich ist, mit Hilfe der Gleichungen von Rismann & Ohlsson und/oder numerischen Computertechniken bestimmen. Es ist jedoch noch zu bemerken, daß für eine verbesserte Genauigkeit der Mikrowellenbrechungsindex des Rohrs 23, welcher bei Rismann und Ohlsson bei den Berechnungen weggelassen wird, mit in die Berechnungen einbezogen werden muß.

Wie in Fig. 5 gezeigt ist, stellt die Erwärmungseinrichtung 20 ein Mikrowellenenergieintensitätsprofil an dem strömenden Reaktionsstoffstrom 12 bereit, welches der laminaren Strömungsgeschwindigkeitsprofil des Stroms in Längsrichtung des Rohrs 20 angenehmt ist. Somit stellt die Erwärmungseinrichtung ein nahezu ebenes Temperaturprofil über den Durchmesser des Rohrs 23 hinweg bereit und es wird die Beaufschlagung der sich langsam bewegenden Schichten der Flüssigkeit an den Wänden des Rohrs 23 mit hohen Temperaturen möglichst gering gehalten. Üblicherweise ist die Temperatur, auf die der Reaktionsstoffstrom erwärmt wird, jene, die erforderlich ist, um die gewünschte Reaktion einzuleiten, und die Energieeingabe der Erwärmungseinrichtung ist derart eingestellt, daß man die gleichen Temperaturen bei allen Massendurchsätzen erhält.

Bei einigen Anwendungsfällen kann es erwünscht sein, daß man mehr als die minimale Energieeinbringung an der inneren Wand des Glasrohrs hat. In solchen Fällen lassen sich die Abmessungen der Rohre verändern, um die Energieeinbringung an der Glaswand größer zu machen.

Üblicherweise tritt bei den Verfahrensweisen nach der Erfundung der Reaktionsstoffstrom 12 auf Grund seiner hohen Viskosität aus der Mikrowellenerwärmungseinrichtung 20 mit einer laminaren Strömung aus. Bei der bevorzugten Ausführungsform nach der Erfundung, welche in Fig. 1 dargestellt ist, strömt der Reaktionsstoffstrom 12 von der Oberseite der Erwärmungseinrichtung 20 zu dem Grund der gegebenenfalls vorgesehenen, statischen Mischeinrichtung 40. In der Mischeinrichtung 40 wird die laminare Strömung in eine Durchströmung über ein extensives radiales Mischen umgewandelt, welches in einer Reihe von statischen Mischteilen auftritt. Wie in Fig. 6 gezeigt ist, tritt der Strom 12 durch das Rohr 39 ein und geht dann durch die vier zylindrischen, statischen Mischteile 41, 42, 43 und 44. Der Durchmesser jedes folgenden Mischteils ist größer als jener des vorangehenden Mischteils. Unterschiedliche statische Mischteile, welche zum Einsatz bei dem Verfahren nach der Erfundung geeignet sind, sind im Handel erhältlich (beispielsweise "SMX" Mischeinrichtung von Koch Engineering Co., New York, New York). Der Eintritt in jedes Mischteil erfolgt über ein kegelstumpfförmiges Verbindungsstück 46, 47, 48 und 49. Der Durchmesser des letzten Mischteils 44 kann sich auf das bis zu Fünffache oder größer als der Durchmesser des ersten Mischteils 41 belaufen. Der Reaktionsstoffstrom tritt an der Oberseite der Mischeinrichtung durch das kegelstumpfförmige Reduzierteil 45 aus. Die kegelstumpfförmig sich erweiternden und kleiner werdenden Teile sind so ausreichend lang, daß sogenannte Strömungs-"Todstellen" und übermäßige Turbulenzen vermieden werden. Die Verweilzeit des Reaktionsstoffstromes in der gegebenenfalls vorgesehenen statischen Mischeinrichtung 40 wird durch die Strömungsrate bzw. Geschwindigkeit des Stroms und das Gesamtvolume der Mischeinrichtung vorgegeben.

Bei einem bevorzugten Verfahren nach der Erfundung, bei dem ein Polyurethanvorpolymerisat aus einem Reaktionsstoffstrom aus einem organischen Diisocyanat und einem polymeren Glykol hergestellt wird, kann die gegebenenfalls vorgesehene statische Mischeinrichtung bis zur Hälfte der Gesamtverweilzeit im System ausmachen. Während des Durchgangs durch die statische Mischeinrichtung reagieren die Reaktionsstoffe teilweise, und die Viskosität des Stroms wird beträchtlich größer (beispielsweise von 1 Poise oder weniger auf 2000 Poise oder mehr).

Anstelle des Durchgangs durch die gegebenenfalls vorgesehene, statische Mischeinrichtung 40 und dann durch den Reaktor 50 kann der Reaktionsstoffstrom 12 direkt von der Erwärmungseinrichtung 20 zu dem Reaktor 50 gehen. Der Zweck des Reaktors 50 ist darin zu sehen, daß man eine ausreichende und gleiche Verweilzeit für jedes Volumenelement des Reaktionsstoffstromes bereitstellt, um einen Abschluß der gewünschten Reaktion unabhängig von dem Gesamtdurchsatz innerhalb etwa eines Faktors von zwei zu ermöglichen. Der erwärmte Reaktionsstoffstrom 12 wird gemäß einer Durchströmung durch den Hauptkörper des Reaktors 50 transportiert. Der Reaktor ist mit einer Einrichtung zur Einstellung des Volumens des Reaktionsstoffstromes in dem Reaktor derart versehen, daß die Gesamtverweilzeit des Stroms im System zwischen dem Eintritt zu der Mikrowellenerwärmungseinrichtung und dem Austritt aus dem Reaktor selbst dann konstant gehalten wird, wenn der Reaktionsstoffdurchsatz bis um einen Faktor von zwei unterschiedlich ist. Das Reaktionsstoffvolumen in dem Reaktor kann dadurch gesteuert werden, daß der Flüssigkeitspegel (d. h. die Höhe des flüssigen Reaktionsstoffs) im Reaktor eingestellt wird. Üblicherweise hat der Reaktor wenigstens etwa 50% des gesamten Rohinhaltvolumens des Systems. Wenn die gegebenenfalls vorgesehene, statische Mischeinrichtung entfällt, kann der Reaktor bis zu 99% des Gesamtvolumens des Systems, ausgehend von dem Eintritt zu der Erwärmungseinrichtung 20 bis zum Austritt aus dem Reaktor 50 ausmachen.

Fig. 7 und 8 sind jeweils schematische Vertikalschnittansichten der oberen und unteren Teile des Reaktors 50, und Fig. 9 ist eine Horizontalschnittansicht des Reaktors zur Verdeutlichung der Hauptmerkmale des Reaktors.

DE 43 27 805 A1

Der erwärmte Reaktionsstoffstrom 12 tritt in den Reaktor über die Öffnung 52 des Einlaßrohrs 53 ein. Der Strom strömt in den Ringraum 54 nach unten, welcher von dem Innendurchmesser des Rohrs 53 und dem Außendurchmesser der Stützstange 51 gebildet wird. Die Stützstange 51, welche auf der Achse des Reaktors 50 angeordnet ist, ist stationär und ist an der Kappe 57 an der Oberseite des Rohrs 53 angebracht. Der Boden der Stange 51 ist an dem geführten oberen Teil des stationären, koaxialen Zylinders 59 angebracht. Die Abmessungen des Ringraums 54 werden nach Maßgabe der Kenntnis der Viskosität und der Strömungsgeschwindigkeit des Stroms 12 vorgegeben, um sicherzustellen, daß der Strom beim Verlassen des Ringraums als ein Film an dem geformten Oberteil der oberen Fläche des Zylinders 59 strömt, bis er die Oberfläche 67 der Flüssigkeit im Reaktor erreicht. Im allgemeinen ist eine Ringraumdicke in einem Bereich von 1 bis 1,5 cm praktisch. Die Höhe der Flüssigkeitsoberfläche 67 wird eingestellt, um eine konstante Verweilzeit bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten bereitzustellen.

Der Hauptkörper des Reaktors 50 weist üblicherweise einen zylindrischen Mantel 56 auf, welcher an dem kegelstumpfförmigen Auslaßteil 70 angebracht ist. Im allgemeinen ist das Verhältnis von Reaktorhöhe zu Durchmesser (Innenabmessungen) größer als 6 und kleiner als etwa 15. Vorzugsweise liegt das Verhältnis in dem Bereich von 8 bis 12. Beim Arbeiten ist der Reaktor üblicherweise zwischen 30 und 90% voll. Der Innendurchmesser des zylindrischen Mantels 56 liegt üblicherweise in dem Bereich von dem 4- bis 8fachen, vorzugsweise dem 5- bis 7fachen des Außendurchmessers des stationären Zylinders 59. Der Zylinder 59 erstreckt sich entlang im wesentlichen der gesamten Achse des Reaktors 50. Der Mantel 56 und der Zylinder 59 bilden einen Ringströmungsweg von der Oberseite des Reaktors zu dem unteren Ende des Zylinders 59. Nach dem Durchgang durch den Ringraum tritt der Reaktionsstoffstrom in das kegelstumpfförmige untere Ende 70 des Reaktors ein, um über die Auslaßöffnung 71 auszutreten.

Ein ringförmiger, durchströmter Reaktor 50 hat eine Rühreinrichtung, welche eine Mehrzahl (beispielsweise vier) Blätter 62 aufweist, welche vertikal hängend von der Oberseite mit Hilfe einer Stützkonstruktion 64 angeordnet und durch Speichen 65 und Ringe 66 in gewissen Höhenlagen entlang der Länge versteift sind, und an ihrem Boden ist ein Ring 68 vorgesehen. Die Versteifungsstreben (nicht gezeigt), welche minimal das Strommuster stören, können auch zur Verstärkung der Rühreinrichtung genutzt werden. Vorzugsweise haben die Blätter 62 eine Versteifung von Null und sind radial in regelmäßigen Abständen voneinander angeordnet. Der Zwischenraum 63 zwischen der Blattaußenkante und dem Reaktorinnendurchmesser (d. h. dem Innendurchmesser des zylindrischen Mantels 56 und dem konischen Bodenteil 70) ist ausreichend klein, beläuft sich üblicherweise nicht größer als etwa 0,3 cm (0,12 inch), um ein Überstreichen der Mantellinnenfläche während des Betriebs zu ermöglichen. Im zylindrischen Teil des Reaktors 50 verlaufen Blätter 62, welche von dem Innern des Mantels 56 durch einen Zwischenraum 63 getrennt sind, nach innen über 35 bis 80 Prozent der Breite des Ringraums hinweg, welcher durch den Mantel 56 und den Zylinder 59 gebildet wird. Vorzugsweise erstrecken sich die Blätter etwa über die Hälfte der Breite des Ringraums.

Die Blätter werden durch eine rohrförmige Antriebswelle (hohle Antriebswelle) 60 in Drehung versetzt, welche durch einen üblichen Motor und ein Getriebeteil (nicht gezeigt) angetrieben wird. Die Antriebswelle 60 enthält ein inneres Hülsenlager 61, welches das Einlaßrohr 53 umgibt. Die Antriebswelle erstreckt sich durch den Reaktordeckel 55 und ist an der Blattragkonstruktion 64 angebracht. Übliche Dichtungen 58 und 58' verhindern ein Lecken durch die Antriebswelle und den Deckel jeweils.

Beim Arbeiten drehen sich die Blätter mit einer mittleren radialen Geschwindigkeit langsam, die sich auf etwa das 5- bis 15fache der Vertikalgeschwindigkeit des Reaktionsstoffstromes durch den Reaktor beläuft. Etwa das 10fache der vertikalen Geschwindigkeit wird bevorzugt. Die Blattdrehung unterstützt das radiale Mischen in der horizontalen Ebene mit einem geringfügigen oder keinem axialen Mischen, wodurch sich ergibt, daß der Reaktionsstoffstrom ein Strömungsmuster hat, welches weitgehend der gleichmäßigen Durchströmung angenähert ist.

Die vorstehend angegebene Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung arbeitet gut, wenn die Viskosität der Ströme wenigstens 0,1 Pa·s beträgt. Es werden jedoch höhere Viskositäten von bis zu einigen Tausend oder größer bevorzugt. Üblicherweise werden die Erwärmungseinrichtung, die gegebenenfalls vorgesehene, statische Mischeinrichtung und der Durchströmungsreaktor in einer vertikalen Lage betrieben. Die vertikale Lage ermöglicht ein leichtes Ableiten und jegliches Reinigen vereinfacht sich, was periodisch erforderlich sein kann.

Zur Steuerung der Temperatur des Reaktionsstoffgemisches können Heizeinrichtungen, Kühleinrichtungen und/oder Isolierungen an den Förderleitungen, den Mischeinrichtungen und den Reaktoren vorgesehen sein. Erwärmungseinrichtungen können eingesetzt werden, um das System auf eine gewünschte Betriebstemperatur vor dem Anlaufen aufzuwärmen, welche dann kurz vor oder nach dem Beginn des Verfahrens abgeschaltet werden. Um Wärmeüberbelastungen zu vermeiden, können Sicherheitseinrichtungen, wie Strömungs-Mikrowellen- und Wärmesensoren eingebaut sein, welche eine Rückkopplung mit dem Mikrowellen-Energieversorgungssystem gestalten. Wie sich ferner für den Fachmann ergibt, können geeignete Pumpen, Förderleitungen, Sensoren und Steuereinrichtungen eingesetzt werden, um in geeigneter Weise die Strömungsgeschwindigkeiten, die Fluidpegel u. dgl. zu überwachen und einzustellen.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von polymeren Materialien, wie Polyurethanvorpolymerisate, geeignet, welche durch Reaktion zwischen einem linearen polymeren Glykol und einem organischen Diisocyanat gebildet werden, wie dies in den nachstehenden Beispielen angegeben ist. Wenn der Einsatz für diesen Zweck erfolgt, kann es von Zeit zu Zeit erforderlich werden, die Vorrichtung von organischen Rückständen (welche häufig nachstehend bezeichnet werden mit "Gel") gereinigt werden, welche sich während des Ablaufs des Verfahrens bilden. Es hat sich gezeigt, daß Lösungen aus sekundären Aminen in Amidlösungsmitteln in unerwarteter Weise als Reinigungsmittel für derartiges Gel wirksam sind. Im allgemeinen haben die Lösungen 0,5—15 Gew.-%, vorzugsweise 5—10 Gew.-% Amine. Monofunktionale, aliphatische,

sekundäre Amine werden am bevorzugtesten eingesetzt. Für das Lösungsmittel sind geringe Kosten, eine niedrige Toxizität, ein hoher Flammpunkt (über etwa 40°C) und eine gute Löslichkeit im Lösungsmittel erwünscht. Den günstigsten Kompromiß dieser Eigenschaften erhält man bei Di-n-butylamin (DBA), welches bevorzugt eingesetzt wird. Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylformamid (DMF) und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) werden als Lösungsmittel bevorzugt. Die Lösungsmittel können über Umgebungstemperatur (beispielsweise auf etwa 50°C) erwärmt werden, um das Reinigen zu beschleunigen. Auch kann ein Agitieren oder Pumpen der Lösungen mit einer hohen Geschwindigkeit in der Anlage das Reinigen beschleunigen. Nach dem Reinigen kann die Anlage mit Amidlösungsmittel gespült werden und dann getrocknet werden.

Die Erfindung wird nachstehend weiter anhand von den folgenden Beispielen bevorzugter Ausführungsformen näher erläutert, bei denen die Erfindung zur Herstellung von mit Isocyanat-verkapptem Vorpolymerisat bestimmungsgemäß zur Herstellung von Polyurethan, insbesondere Spandex, eingesetzt wird. Verfahren zur Herstellung solcher Polymere sind an sich beispielsweise aus US-PS 2,929,804, 3,097,192, 3,428,711, 3,533,290, 3,555,115 und 3,557,044 u.a. bekannt. Bei diesen bekannten Verfahren wird ein lineares Polymer mit einem Hydroxylende, wie Polyetherglykol, Polyesterglykol, Polycarbonatglykol o.dgl. zur Reaktion mit organischem Diisocyanat gebracht, um ein mit Isocyanat verkapptes Glykol (d.h. Vorpolymerisat) zu bilden, welches man bei dem Verfahren nach der Erfindung erhalten kann. Das erhaltene "verkappte Glykol"-Vorpolymerisat wird dann mit Hilfe eines Mittels in der Kette verlängert, welches zwei aktive Wasserstoffatome in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid (DMAc) hat, um eine Lösung des gewünschten Polyurethans zu bilden. Die so gebildeten Lösungen sind zur Herstellung von Fasern, Folien, Überzügen, Schaumstoffen und Formerzeugnissen mit Hilfe von üblichen Einrichtungen geeignet.

Die nachstehenden Beispiele werden zu Erläuterungszwecken angegeben und sind nicht dazu bestimmt, den Schutzmfang der Erfindung zu beschränken. Bei den Beispielen sind Meßwerte der verschiedenen Parameter angegeben. Der Isocyanatmittelgehalt des verkappten Glykolerzeugnisses wird durch die Methode von S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3. Ausgabe, Wiley & Sons, New York, Seiten 559—561 (1963) bestimmt. Die Viskosität des verkappten Glykolerzeugnisses wird bei 40°C nach ASTM D1343-69 (mit einem Fallkugel-Viskosimeter des Modells DV-8 bestimmt, welches von Duratech Corp., Waynesboro, Virginia vertrieben wird, bestimmt. Die Stromviskosität wird an Stromproben unmittelbar nach dem Entfernen aus dem Strom mit Hilfe eines Brookfield Viskosimeters, welches bei Stromtemperatur arbeitet. Der komplette Mikrowellenindex wird nach der Methode Metaxas und Mered in "Industrial Microwave Heating", Kapitel 3, Band 4 von IEE Power Engineering Series (Herausgeber Johns, Ratcliff and Platts, Perigrinus Ltd., 1983 gemessen.

Beispiel 1

Dieses Beispiel verdeutlicht die Erfindung gemäß dem Flußdiagramm nach Fig. 1 mit einem Verfahren, bei dem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zur Reaktion mit Polytetramethylenetherglykol mit einem Molekulargewicht von 1800 gebracht wird. Das Glykol und das Diisocyanat sind jeweils auf 48°C vorgewärmt und werden dann sorgfältig zugemessen und gemischt innerhalb eines Zeitraums von weniger als einer Minute. Keine nennenswerte Reaktion trat unter diesen Bedingungen auf. Der erhaltene Reaktionsstoffstrom, welcher 18,5 Gew.-% Diisocyanat hatte, wurde dann der Mikrowellen-Resonanzhohlraumerwärmungseinrichtung zugeführt.

Der Reaktionsstoffstrom hatte einen komplexen Mikrowellenbrechungsindex von $\sqrt{3,73 + 0,62i}$. Das Glasrohr hatte einen Mikrowellenbrechungsindex von $\sqrt{3,73 + 0,0004i}$, eine Wanddicke von 0,434 cm (0,171 inch) und eine Länge von 112 cm (44 inch). Das Resonanzhohlraumrohr hatte einen Außendurchmesser von 19,0 cm (7,5 inch) und eine Länge von 91,4 cm (36 inch). Eine Mikrowellenenergie mit einer Mittenfrequenz von 2,450 MHz wurde von einer 6-kW-Energiequelle geliefert (Vertrieben von Muegge Electronics GmbH in Reichelsheim, Deutschland). Eine YJ1600 Magnetronröhre (vertrieben von Richardson Electronics, Ltd., in LaFox, Illinois) wurde mit einer Wellenführung des Modells WR340 (vertrieben von Space Machine & Engineering Corp., in St. Petersburg, Florida), einer Abstimmeinrichtung mit vier Abstimmstichleitungen mit der Modellbezeichnung GL408 (vertrieben von Gerling Labs of Modesto, California) und einer induktiven Trisblende eingesetzt. Die Innendurchmesser des Glasrohrs und des Resonanzhohlraums beliefen sich auf 5,016 cm (1,975 inch) und 16,502 cm (6,497 inch) jeweils. Die Bandbreite war 134 MHz.

Die Mikrowellenenergie wurde auf 4,05 Kilowatt eingestellt.

Die Außenfläche des Glasrohrs war auf weniger als 67°C (gemessen mit Hilfe einer Infrarotsonde, vertrieben von Omega Engineering in Stamford, Connecticut) mit einem Fluß von etwa 450 bis etwa 600 Liter pro Minute mit Luft bei einer Temperatur zwischen 5 und 15°C durch den Mikrowellenresonanzhohlraum aufrechterhalten. Der Reaktionsstoffstrom hatte eine Verweilzeit in der Mikrowellenerwärmungszone von weniger als 1/2-Minuten und trat bei einer Temperatur von 58°C aus.

Der erwärmte Strom strömte dann zu der gegebenenfalls vorgesehenen, statischen Mischeinrichtung, welche auf 75°C mittels Dampfversorgungslinien auf der Außenwand der Mischeinrichtung vorgewärmt war. Nach dem Beginn des Strömens des Reaktionsstoffstromes zu der statischen Mischeinrichtung wurde die Dampfbeheizung gestoppt. Bei diesem Beispiel folgten auf zwei Koch "SMX" statischen Mischelementen mit 6,4 cm (2,5 inch) Durchmesser zwei Elemente mit einem Durchmesser von 10,2 cm (4,0 inch). Zwei Elemente mit 20,3 cm Durchmesser (8,0 inch) und schließlich neun Elemente mit einem Durchmesser von 30,5 cm (12,0 inch). Die Verweilzeit in der statischen Mischeinrichtung belief sich auf etwa 1/2 Stunde. Im stationären Zustand belief sich die Temperatur des austretenden Reaktionsstoffstromes auf etwa 85°C. Beim Durchgang durch die statische Mischeinrichtung stieg die Brookfield Viskosität des Stroms von etwa 0,5 auf 8 Pa·s, gemessen jeweils bei 58 und 85°C an.

DE 43 27 805 A1

Von der statischen Mischeinrichtung wurde die Lösung durch den ringförmigen, durchströmten Reaktor geleitet und der Reaktor war aus rostfreiem Stahl hergestellt. Der Reaktor hatte einen Innendurchmesser von 50,7 cm (23,5 inch), eine Höhe von 3,35 m (11 feet) und ein kegelstumpfförmiges Teil am Boden mit einer Länge von 1,07 m (3,5 feet), wodurch der Innendurchmesser des Reaktors auf 15,2 cm (6,0 inch) am Reaktor rauslaß reduziert wird. Der stationäre Zylinder hatte einen Durchmesser von 10,2 cm (4,0 inch). Der Reaktor war mit vier vertikalen Rührblättern ausgestattet, welche in einem Winkelabstand von 90° angeordnet waren. Jedes Blatt hatte eine Breite von 13 cm (5,0 inch). Der Blatt-zu-Wand-Abstand belief sich auf 0,20 cm (0,08 inch).

Der durchströmte Reaktor war im Innern mit trockenem Stickstoff ausgekleidet. Die Außenseite des zylindrischen Mantels und das konische Bodenteil waren mantelförmig mit elektrischen Widerstandsheizeinrichtungen mit geringer Intensität und Isolierungen versehen. Die Widerstandsheizeinrichtungen wurden eingesetzt, um den Reaktor auf 90°C vor dem Anlaufen zu erwärmen. Nach dem Aufwärmen wurde die Erwärmung unterbrochen. Die Blätter führten eine Drehbewegung mit 2 Umdrehungen pro Minute aus. Der Reaktor war etwa 3/4 voll, so daß man bei einer vorgegebenen Stromdurchflußrate eine Verweilzeit von etwa 11/2 Stunden erhielt. Der erhaltene verkappte Glykolstrom trat aus dem Reaktor bei einer Temperatur von 95°C aus und wurde dann schnell auf 49°C gekühlt. Die Viskosität des verkappten Glykolstroms belief sich auf 83,0 Pa·s.

Der Isocyanatgehalt des Produktes des verkappten Glykolstroms wurde mit Hilfe einer On-Line-Infrarotspektrometrie gemessen. Die Standardabweichung des Isocyanatgehalts des verkappten Glykols, welches nach dem Verfahren hergestellt wurde, welche von Minute zu Minute gemessen wurde, belief sich auf weniger als 2/3 der Standardabweichung des Isocyanatgehalts des Vorpolymers, welcher in einem üblichen, im Handel erhältlichen Röhrenreaktor hergestellt wurde.

Das Produkt wurde dann ferner mit Ethylen diamin als Kettenverlängerer und Diethylamin als Kettenabschluß zur Reaktion gebracht, um ein Polymer zu bilden, aus dem elastische Filamente mit Hilfe üblichen Methoden trockengesponnen wurden. Das Spandex, welches aus dem Vorpolymer des Verfahrens nach der Erforschung hergestellt wurde, führte zu einem bis zu 30% geringeren Faserverlust gegenüber dem auf übliche Weise hergestellten Spandex, welches mit einem nach üblichen Methoden hergestellten Vorpolymer hergestellt wird.

Beispiel 2

Dieses Beispiel verdeutlicht, wie gut die Anlage nach der Erforschung sich der Durchströmung annähert. Die gleiche Anlage wie beim Beispiel 1 wurde bei diesem Beispiel eingesetzt.

Die stationären Betriebsbedingungen des Beispiels 1 wurden bei der Anlage wiederum eingehalten. Dann wurde eine 3,4%ige stufenförmige Veränderung bei der Menge des Diisocyanat-Reaktionsstoffes vorgenommen, welcher dem System zugeführt wird. Die erhaltene Änderung des Prozentsatzes des Isocyanatgehalts (%NCO) bei dem verkappten Glykolprodukt wurde als eine Funktion der Zeit überwacht. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 gezeigt, in welcher die vertikale Achse die gemessene Änderung in %NCO im verkappten Produkt, ausgedrückt als ein Bruchteil der erwarteten Gesamtänderung ist, welche aus der stufenförmigen Änderung der Isocyanataufgaberate resultiert. Die Kurve 80 wurde an die Daten angepaßt. Die theoretische, optimale, laminare Strömungskurve 82 wurde aus den Gleichungen in Kapitel 13 (Abschnitt 13.4.5, Seite 659 "Laminar Flow Reactor") von "Elements of Chemical Reaction Engineering", herausgegeben von H. Scott Fogler, Prentice-Hall (1986) ermittelt. Die ideale Durchströmung wird über einer vertikalen stufenförmigen Änderung erzeugt, wie dies mit 81 bei einer Verweilzeit gezeigt ist. Die Daten zeigen, daß die Anlage nach der Erforschung eine beträchtliche Verbesserung, abweichend von der bestmöglichen laminaren Strömung und in Richtung zu der idealen Durchströmung darstellt.

Beispiel 3

Dieses Beispiel verdeutlicht das Reinigungsverfahren nach der Erforschung.

Eine Reihe von Tests wurden durchgeführt, um das Vermögen der Lösungen aus einem monofunktionellen sekundären Amin zu bestimmen, welches dazu geeignet ist, polymere Ablagerungen zu lösen, welche sich in der Anlage bilden, wenn diese zur Herstellung von verkapptem Glykol eingesetzt wird. Reinigungslösungen aus Di-n-butylamin (DBA) in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln wurden eingesetzt. Die Testabläufe sind wie nachstehend angegeben ausgeführt worden. Beispiele von organischen Ablagerungen ("Gel") wurden aus dem Reaktor entnommen, welcher zur Herstellung von verkapptem Glykol mit der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung eingesetzt wurde. Die Beispiele wurden bei Raumtemperatur in verkapptem Glykol unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre gelagert. Für die Tests wurde ein großes Stück der Gelprobe von dem verkappten Glykol entnommen, in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gespült, um das lösliche Material zu entfernen, mit einem Papiertuch trockengedrückt und dann in Stücke mit einem Gewicht von etwa 2 Gramm zerkleinert. Jede zugeschnittene Probe wurde in ein Glasgefäß mit 150 cm³ gebracht. Dann wurden 50 Gramm einer 5-gewichtsprozentigen Lösung von DBA in einem organischen Lösungsmittel dem Gefäß zugegeben. Das Gefäß wurde dicht verschlossen. Der Inhalt wurde auf einer Temperatur von 26°C gehalten und mit Hilfe einer magnetischen Rührreinrichtung gerührt, welche mit 100 l/min lief. Eine Gruppe von unterschiedlichen Lösungen wurde getestet.

Die Testergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. In den Tests 1, 2 und 3 wurden Lösungen von DBA in einem Amidlösungsmittel nach der Erforschung eingesetzt. Tests a, b, c, d und e wurden als Vergleichstests durchgeführt, bei denen DBA-Lösungen in Lösungsmitteln außerhalb des erforschungsgemäßen Bereiches vorgesehen wurden. In der Tabelle ist DMSO Dimethylsulfoxid, CH₂Cl₂ Methylenchlorid, iPrOH Isopropanol und MeOH Methanol.

<u>Test</u>	<u>Lösungsmittel</u>	<u>Ergebnisse</u>	
1	DMF	Gel gelöst in 4,6 Stunden	5
2	NMP	Gel gelöst in 6,2 Stunden	
3	DMAc	Gel gelöst in 7,2 Stunden	
a	DMSO	Gel erweicht; in kleine Stücke gebrochen; 2/3 gelöst in 24 Stunden	10
b	CH_2Cl_2	Gel auf das Doppelte vergrößert, aber 24 Stunden nicht gelöst	15
c	iPrOH	Gel etwas vergrößert, aber in 24 Stunden nicht gelöst	
d	MeOH	Gel nicht vergrößert oder in 24 Stunden nicht gelöst	
e	Aceton	Gel in 24 Stunden nicht vergrößert oder gelöst.	25

Der Einsatz von 100%igem DMAc Lösungsmittel (d. h. ohne jegliches DBA) war ebenfalls völlig ineffektiv zum Lösen des Gels.

Basierend auf den vorstehend beschriebenen Resultaten wurde eine 5-gewichtsprozentige Lösung von DBA in DMAc zum Reinigen der Anlage gewählt, welche in Beispiel 1 beschrieben ist. Die Lösung wurde durch die Anlage bei einer Temperatur von etwa 50°C 6 Stunden lang umgewälzt. Die Ablagerungen waren zufriedenstellend aus der Anlage entfernt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines polymeren Materials, welches das Mischen von Reaktionsstoffen, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels zur Bildung eines flüssigen Reaktionsstoffstromes, das Erwärmen des Stroms und das Bereitstellen einer ausreichenden Reaktionszeit aufweist, um das polymere Material zu bilden, gekennzeichnet durch folgendes:
schnelles Erwärmen des Reaktionsstoffstromes in einem Mikrowellenresonanzhohlraum mittels Mikrowellenenergie, erzeugt in einer TM₀₂₀ Form mit einer minimalen Erwärmung an den Radialbegrenzungen des Stroms, und
Fortsetzen der Reaktion während der Weiterbewegung des Stroms in einer im wesentlichen Durchströmung einer Ringzone mit einem Volumen, welches derart gesteuert ist, daß eine Gesamtverweilzeit, gerechnet von dem Zeitpunkt des Eintritts des Reaktionsstoffstromes in den Mikrowellenhohlraum bis zu dem Zeitpunkt bereitgestellt wird, zu dem das Produkt aus der Ringzone hergenommen wird, welche konstant und unabhängig von dem Massenstrom ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstoffe ein im wesentlichen lineares, polymeres Diol und ein organisches Diisocyanat sind, die Reaktionsstoffe in dem Mikrowellenhohlraum auf eine Temperatur in einem Bereich von 50 bis 75°C mit einer Energieversorgung in einer TM₀₂₀ Form erwärmt werden und dann durch die Ringzone mit einer konstanten Verweilzeit in einem Bereich von 1 bis 21/2 Stunden durchgehen, wobei während dieser Zeit die Stromtemperatur auf eine Temperatur in dem Bereich von 80 bis 100°C ansteigt und mit Isocyanat-verkäpptes Glykol gebildet wird.
3. Resonanzhohlraum-Mikrowellenerwärmungsvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine längliche zylindrische Kammer mit einer damit verbundenen Wellenführung (25) zur Ausbreitung eines Mikrowellenfeldes durch eine Irisblende (30) in der Wand der zylindrischen Kammer und zum Aufrechterhalten einer vorgeählten Resonanzform und eine Einrichtung zum Durchleiten des durch die Kammer zu erwärmenden Materials aufweist, und daß die Wellenführung (25) mit einem Impedanz-abstimmenden Koppler (26) und einer induktiv gekoppelten Irisblende (30) zum Erzeugen einer TM₀₁₀ Form versehen ist.
4. Mikrowellenerwärmungsvorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Irisblenden (30), Wellenführungen (25) und Koppler (26) an unterschiedlichen radialen und axialen Positionen entlang der Kammer vorgesehen sind und eine TM₀₂₀ Form erzeugt wird.
5. Mit einer Rührinrichtung versehener, durchströmter Reaktor, gekennzeichnet durch:
einen vertikalen, äußeren, zylindrischen Mantel (56) und einen koaxial hierzu vorgesehenen inneren Zylinder (59), wobei die Innenfläche des äußeren Mantels (56) und die Außenfläche des inneren Zylinders (59) einen Ringraum bilden, und der Mantel (56) einen Innenradius in einem Bereich von dem 4- bis 8fachen des

Außenradius des inneren Zylinders (59) hat, einen Einlaß (52) an der Oberseite des Reaktors (50) zum Zuführen einer viskosen Flüssigkeit zu dem Ringraum,

5 eine drehbewegliche Röhreinrichtung (62, 64, 65, 66), welche im Innern und axial zu dem Mantel (59) angeordnet ist und die Blätter (62) hat, welche vertikal entlang der Längserstreckung des Reaktors (50) verlaufen und in einem kleinen Abstand von der inneren Wand des Mantels (59) angeordnet sind und sich über 35% bis 80% der Dicke des Ringraums radial erstrecken,

10 eine Einrichtung, welche mit dem Reaktor (50) verbunden ist, während des Betriebs zum Erfassen der Flüssigkeitsmenge im Reaktor (50) und zum Einstellen der Menge der darin befindlichen Flüssigkeit im Verhältnis zu dem Flüssigkeitsstrom durch den Reaktor (50) dient, um eine vorbestimmte konstante Verweilzeit für den Flüssigkeitsstrom durch den Reaktor (50) bereitzustellen, und

15 ein Auslaß (71) mit einer Einrichtung zum Abführen der Flüssigkeit aus dem Reaktor (50).

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Einlaß (52) an der Oberseite des Reaktors (50) ein Einlaßrohr (53) und eine koaxiale Stange (51) aufweist, welche einen Einlaßringraum (54) mit einer Dicke von 1 bis 1,5 mm bilden, die Stange (51) mit der Oberseite des inneren Zylinders (59) des Ringraums verbunden ist, und daß die Oberseite des inneren Zylinders (59) derart geformt ist, daß die viskose Flüssigkeit von dem Einlaßringraum (54) in Form eines Filmes an der geformten Oberseite und der Fläche des inneren Zylinders (59) in den Ringraum (54) strömen kann.

7. Verfahren zum Reinigen von polymeren Ablagerungen in der Anlage, in welcher ein im wesentlichen lineares polymeres Diol mit einem organischen Diisocyanat reagiert hat, um ein mit Isocyanat verkapptes Glykol zu bilden, gekennzeichnet durch folgendes:

20 Kontaktieren der Ablagerungen mit einer Lösung mit 0,5 bis 15 Gew.-% eines monofunktionalen sekundären Amins in einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon ist.

25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das monofunktionale sekundäre Amin Di-n-butylamin ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel N,N-Dimethylacetamid ist, der Gewichtsprozentsatz von Di-n-butylamin in der Lösung in den Bereich von 4 bis 10% ist und die Lösung auf eine Temperatur in einem Bereich von 40 bis 60°C erwärmt wird.

30

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

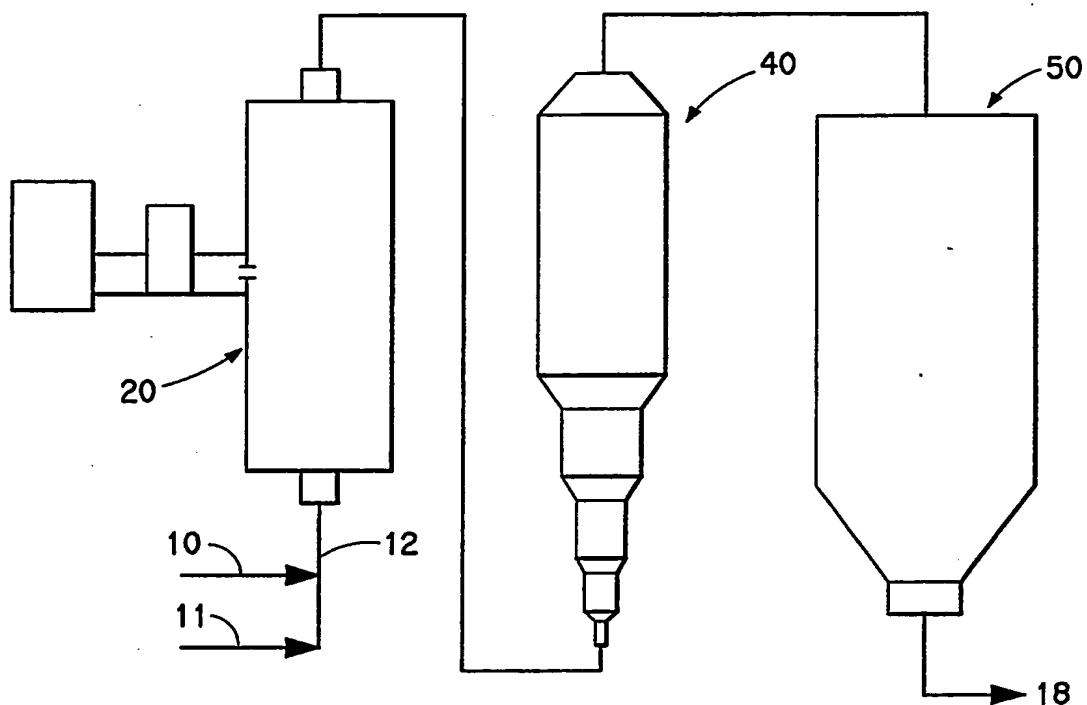
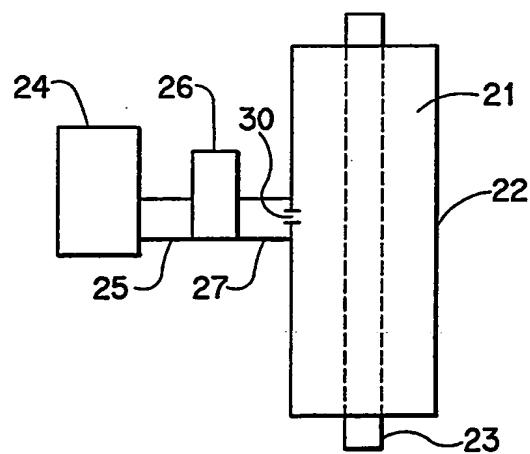


FIG. 2



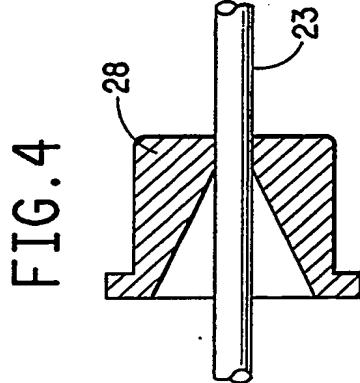
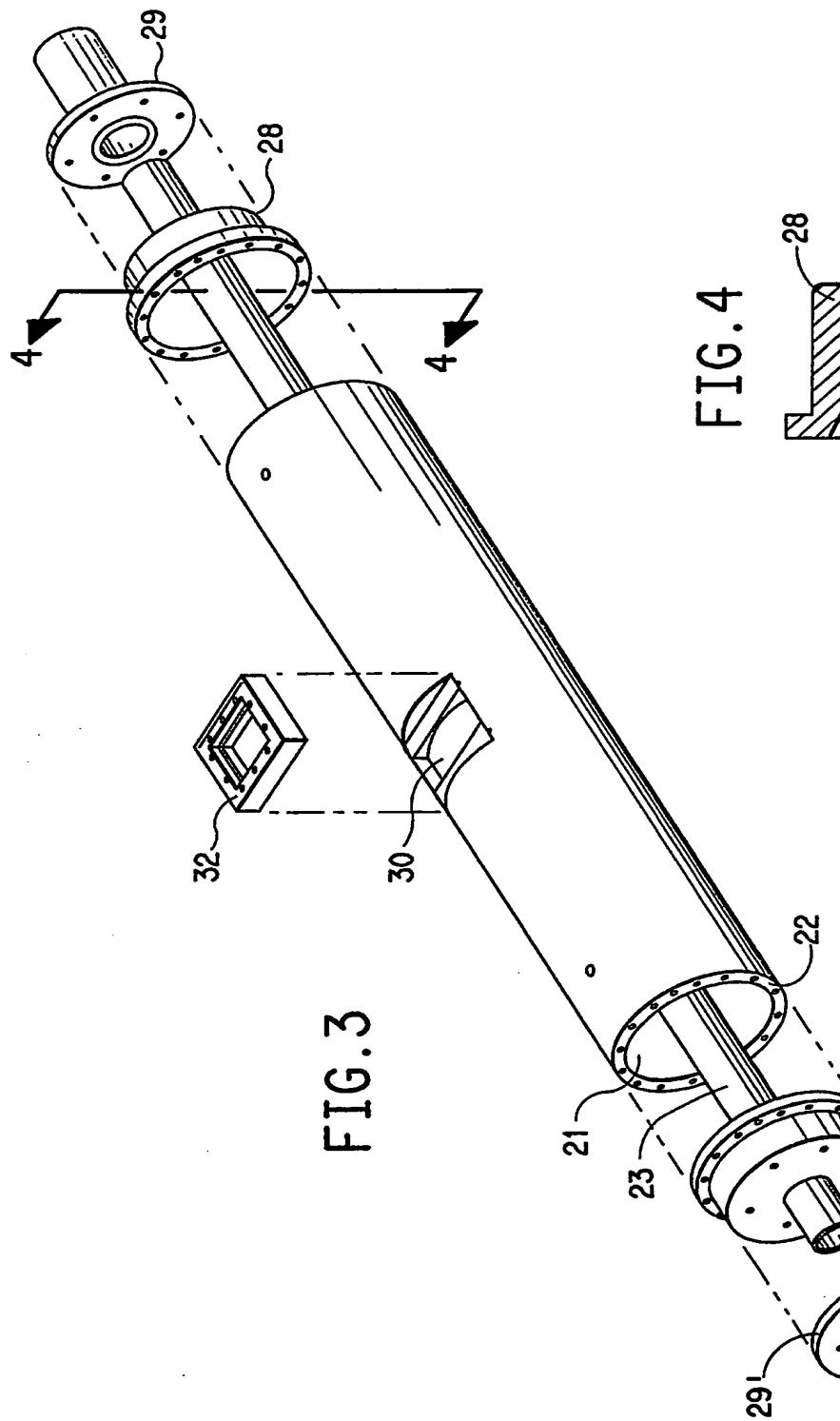


FIG.5

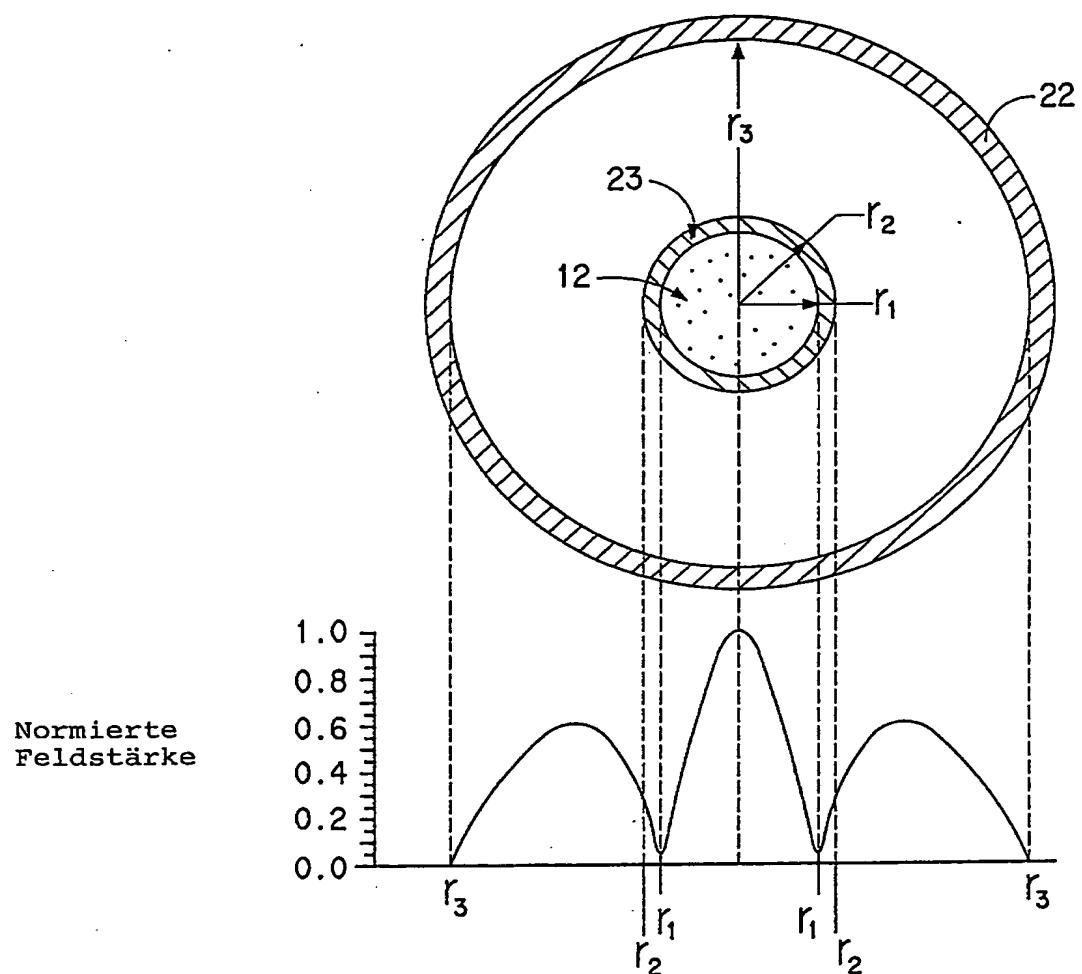


FIG.6

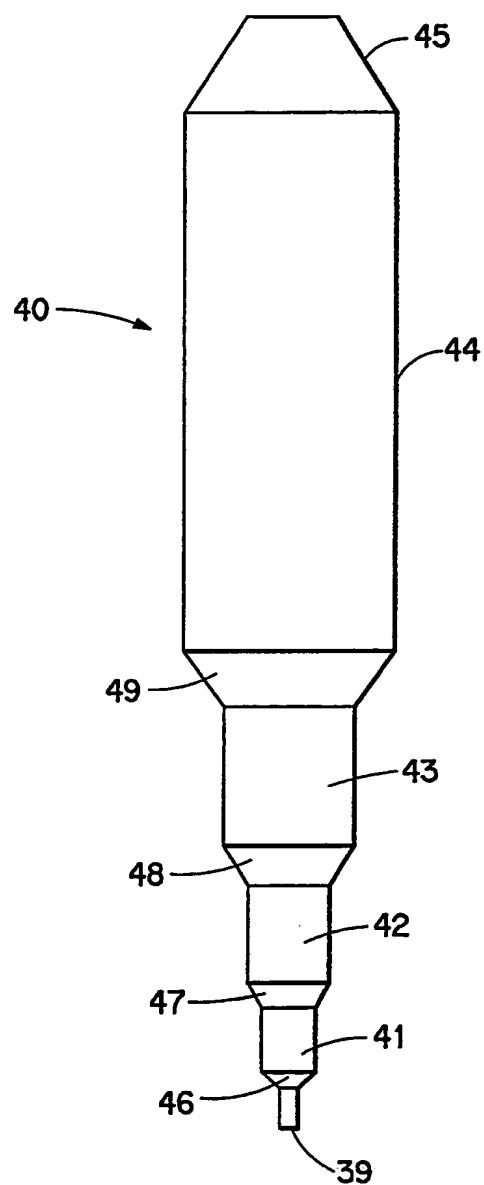


FIG. 7

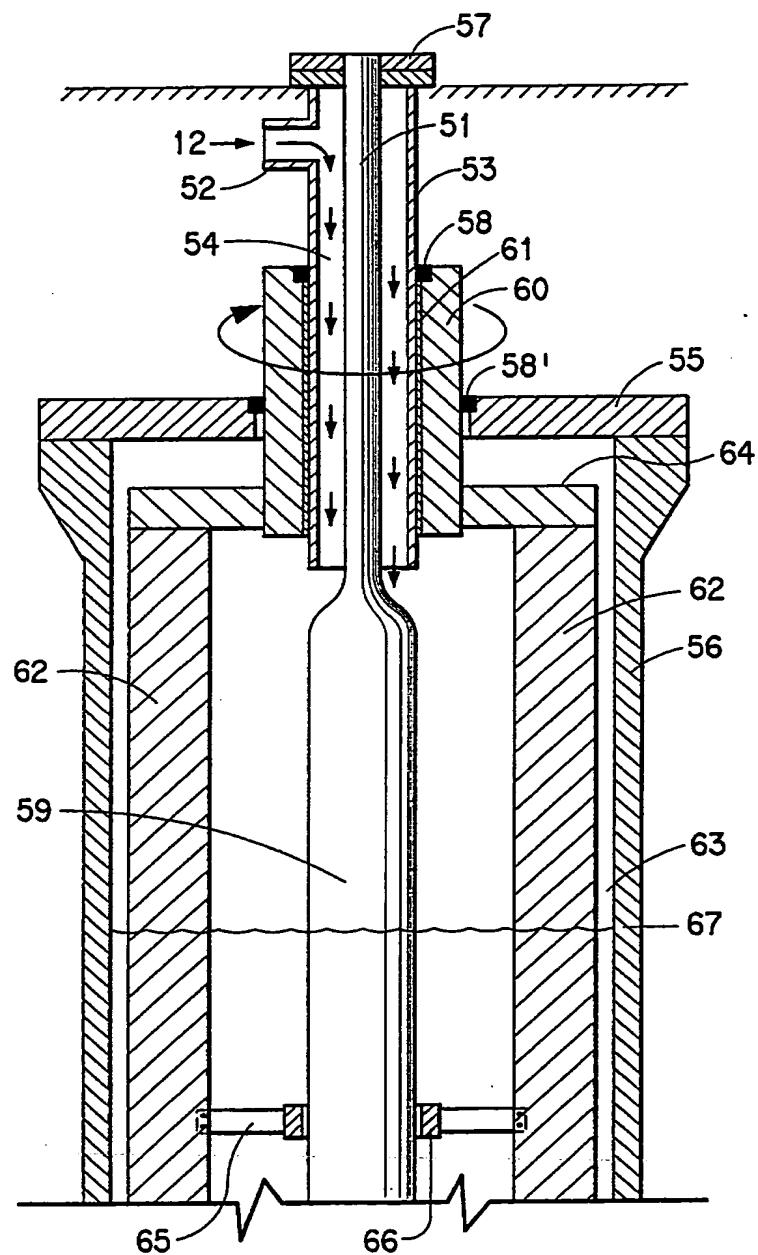


FIG. 8

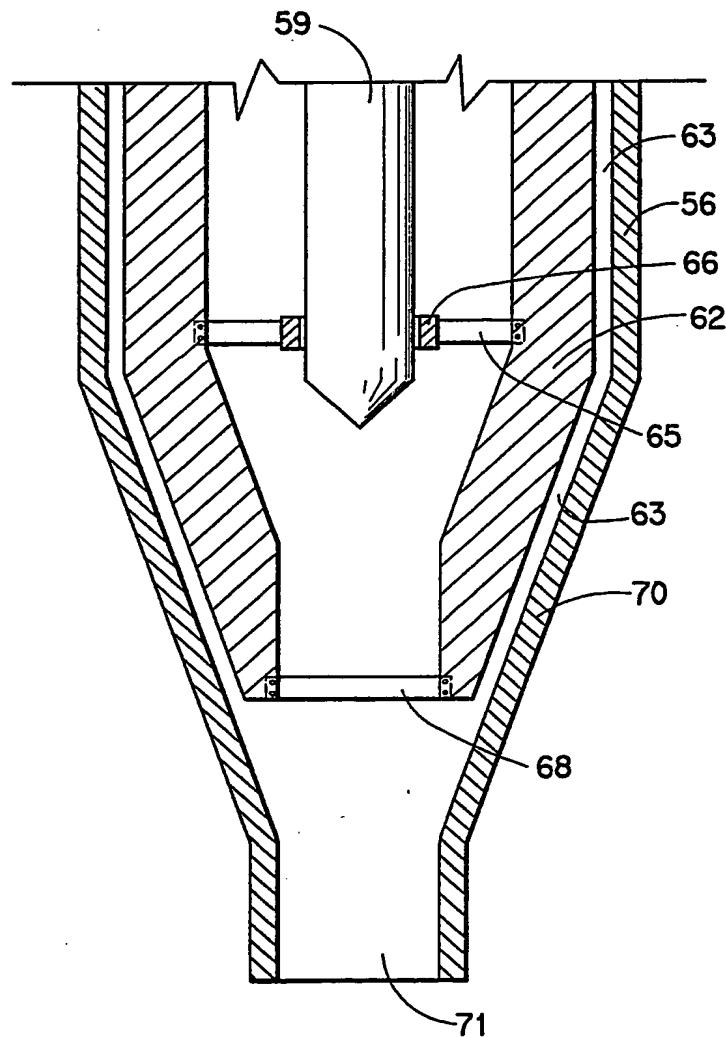


FIG.9

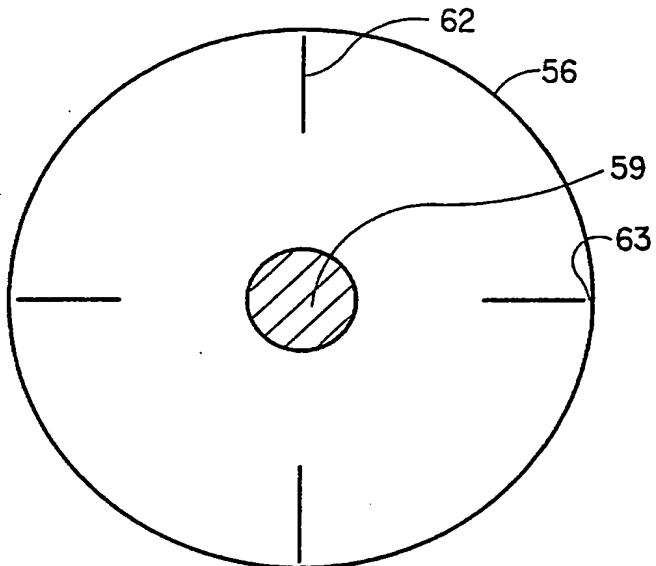


FIG.10

